

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-370104

(43)Date of publication of application : 22.12.1992

(51)Int.Cl.

C08F 10/00
C08F 4/654

(21)Application number : 03-171623

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1991

(72)Inventor : FUNABASHI HIDEO
TANAKA AKIRA
SUGAWARA AKINOBU

(54) CATALYTIC COMPONENT FOR POLYMERIZING OLEFIN AND PRODUCTION OF POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title polymer having excellent powder morphology without grinding and high stereoregularity by using a solid component comprising metal Mg, an alcohol, a halogen-containing compound and a Ti compound and an organometallic compound as a catalyst.

CONSTITUTION: An olefin is used by using a catalyst consisting of (A) a solid catalyst component prepared by using a solid product which is obtained by reacting metal magnesium with an alcohol and a halogen-containing compound having ≥ 0.0001 gram atom based on gram atom metal magnesium and has a sphericity degree S shown by formula I ($E1$ is contour length of projection of particle; $E2$ is circumference of circle equal to projected area of particle) of $S < 1.60$ and a particle diameter distribution index P shown by formula II ($D90$ is particle diameter corresponding to 90 % cumulative weight percent; $D10$ is particle diameter corresponding to 10% cumulative weight percent) of $P < 5.0$, a titanium compound and an electron donative compound, (B) an organometallic compound and (C) an electron donative compound to give the objective polymer.

$$S = (E1 / E2)^{2/3}$$

$$P = D90 / D10$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-370104

(43) 公開日 平成4年(1992)12月22日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 10/00

4/654

識別記号

M F G

庁内整理番号

9053-4 J

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-171623

(22) 出願日 平成3年(1991)6月17日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 船橋 英雄

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油

化学株式会社内

(72) 発明者 田中 明

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油

化学株式会社内

(72) 発明者 菅原 昭伸

千葉県市原市姉崎海岸1番1号 出光石油

化学株式会社内

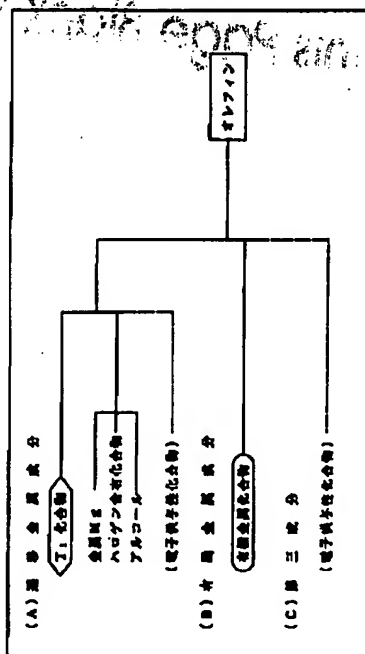
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 新規なオレフィン重合用触媒の担体原料、この担体原料を用いた固体触媒組成物及びこの固体触媒組成物を用いたポリオレフィンの製造方法を提供する。

【構成】 上記担体原料は、金属マグネシウムと、アルコールと、金属マグネシウム1グラム原子に対して0.0001グラム原子以上のハロゲン原子を含有するハロゲン含有化合物とから得られる固体生成物からなる。上記固体触媒組成物は、上記固体生成物と、チタン化合物と、場合により使用される電子供与性化合物とから得られる。また、オレフィンを重合する場合には、上記固体触媒組成物と、有機金属化合物と、場合により電子供与性化合物とを用いる。



This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物であって、金属マグネシウムと、アルコールと、上配金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含有するハロゲン含有化合物とを反応させて得られる固体生成物。

【請求項2】 ハロゲン含有化合物がハロゲン含有金属化合物である請求項1記載の固体生成物。

【請求項3】 下記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ下記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である請求項1又は2記載の固体生成物。

$$S = (E1/E2)^2 \quad \dots (1)$$

(ここで、E1は粒子の投影の輪郭長、E2は粒子の投影面積に等しい円の周長を示す。)

$$P = D90/D10 \quad \dots (2)$$

(ここで、D90は累積重量分率が90%に対応する粒径、D10は累積重量分率が10%に対応する粒径を示す。)

【請求項4】 (a) 請求項1～3のいずれか1項に記載の固体生成物と、(b) チタン化合物とを用いて得られる固体触媒組成物。

【請求項5】 (a) 請求項1～3のいずれか1項に記載の固体生成物と、(b) チタン化合物と、(c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒組成物。

【請求項6】 (A) (a) 請求項1～3のいずれか1項に記載の固体生成物と、(b) チタン化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、(B) 有機金属化合物とを用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【請求項7】 (A) (a) 請求項1～3のいずれか1項に記載の固体生成物と、(b) チタン化合物と、(c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、(B) 有機金属化合物と、(C) 電子供与性化合物とを用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

【請求項8】 得られるポリオレフィンパウダーが、前記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ前記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である請求項6又は7記載のポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法に関し、さらに詳しくは、オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物、該固体生成物を用いた固体触媒成分及び該固体触媒成分を用いたポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 チーグラ型触媒と一般に呼ばれているオレフィン重合用触媒は、一般に遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とから構成されている。これら二成分のうち、前者の遷移金属化合物成分の調製においては、塩化マグネシウムやマグネシウムジアルコキシドを担体原料として用いる技術が従来より広範に実施されており、またその関連技術として極めて多くのものが存在している。

【0003】 しかしながら、これらのマグネシウム化合物をオレフィン重合用触媒の担体原料として用いる場合、触媒としての活性向上及び生成ポリマーの粒径制御のために最適粒径のものを用いる必要がある。この場合、粒径調整手段としてマグネシウム化合物のみを粉砕することもあれば、未粉砕のマグネシウム化合物をエステル等で処理する際に共粉砕することもあるが、いずれにせよ機械的粉砕、分級等の処理が不可欠の操作となっている。

【0004】 かかる粉砕処理等を施さないものを担体原料として用いた場合、触媒の重合活性が低くなり、また遷移金属(例えばチタン)それ自体の担持量が低いため、単位触媒あたりの生産性が低くなる。そして、これに起因してポリマー中の残留塩素量が多くなる等の問題が生じる。また、得られるポリマー粒子の形状や粒径分布にも問題が生じ、ポリオレフィンを製造する際のプロセス上のトラブル(例えば、多発した微粉ポリマーのための移送ラインの閉塞)が起こる原因にもなる。それゆえ、マグネシウム化合物の粉砕工程は非常に重要なものと認識されているが、この機械的粉砕工程はそのための条件設定(湿式か又は乾式かという粉砕方式、粉砕品の形状に影響を与える粉砕機、粉砕強度、粉砕時間等)といったプロセス一つをとってみても、相当な労力、コストのかかるものであった。

【0005】 また、生成ポリマーの粒径、形状などのいわゆるモルフォロジー改良を目的として、シリカ等の無機酸化物上にマグネシウムを担持させる方法(特開昭61-291604号、同61-291105号、同62-119203号、同62-119204号各公報)や、マグネシウム化合物を一旦アルコール等の溶媒に溶解した後、再び析出させたものを用いる方法(特開昭56-811号公報)も知られているが、これらの方法は、粉砕工程は省略できるものの、担持処理や溶解、析出処理が必要となるため、工程的に極めて煩雑になる上、触媒の性能安定性が悪くなるという欠点がある。このため、機械的粉砕、分級等の煩雑な操作を行わずにオレフィン重合用触媒担体の粒径、粒径分布や形態を制御する方法が望まれている。

【0006】 かかる現状に鑑み、本発明者らは、球状で粒径及び粒径分布の制御された触媒用担体原料を一段階の反応で製造することについて鋭意検討を行なった結果、金属マグネシウムとアルコールと特定量のハロゲン

3

含有化合物とを反応させた場合、粒径分布が狭く、粉碎、分選等の粒径調整処理を施さなくてもそのままオレフィン重合用触媒の担体原料として使用できる固体生成物が得られ、また該固体生成物を担体とするオレフィン重合用触媒成分を用いてオレフィンを重合した場合、従来と同等以上のチタン担持量、重合活性、立体規則性を発現しつつ、モルフォロジーの面で格段に向上したポリマーが得られることを見出した。さらに、本発明者らは、金属マグネシウム、アルコール及びハロゲン含有化合物の反応条件を適宜選択すれば、得られる固体生成物の粒径制御を自由に行なうことができ、ひいては生成するポリマーのモルフォロジー制御も自由に行なうことができることを見出した。

【0007】ところで、本発明にかかる金属マグネシウム、アルコール及び特定量のハロゲン含有化合物を反応させて得た固体生成物は、従来知られているいかなるマグネシウム系担体原料とも全く異なる物質である。すなわち、従来より金属マグネシウムとアルコールを反応させる際には少量のヨウ素や、オルト半分エチル等を投入することが知られている（特公昭46-7093号公報、米国特許第4,412,132号明細書）が、これらの反応においてはヨウ素等は単に反応開始剤として用いられているに過ぎず、量的にもごく微量である。それに比べ、本発明において用いるハロゲンの量が反応開始剤として用いるよりはるかに多量であることから、本発明にかかる固体生成物がこれら従来技術に示されているものとは全く異なるものであることがわかる。すなわち、本発明は従来知られていない全く新しいオレフィン重合用触媒の担体原料を提供し、かつそれを用いた固体触媒成分及びポリオレフィンの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、オレフィン重合用固体触媒成分の製造に用いる固体生成物であって、金属マグネシウム、アルコール及び金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含有するハロゲン含有化合物を反応させて得られる固体生成物を提供する。また、本発明は、(a)金属マグネシウム、アルコール及び金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含有するハロゲン含有化合物を反応させて得られる固体生成物と、

(b)チタン化合物と、(c)重合により、電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒成分を提供する。

【0009】さらに、本発明は、(A)(a)金属マグネシウム、アルコール及び金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含有するハロゲン含有化合物を反応させて得られる固体生成物と、(b)チタン化合物と、(c)重合により、電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒成分

4

と、(B)有機金属化合物と、(C)重合により、電子供与性化合物とを用いるポリオレフィンの製造方法を提供する。

【0010】この場合、上記固体生成物(a)は、下記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ下記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ であることが好ましい。

$$S = (E1/E2)^3 \quad \dots (1)$$

(ここで、E1は粒子の投影の円周長、E2は粒子の投影面積に等しい円の周長を示す。)

$$P = D90/D10 \quad \dots (2)$$

(ここで、D90は累積重量分率が90%に対応する粒子径、D10は累積重量分率が10%に対応する粒子径を示す。)

【0011】また、上記固体生成物(a)は、CuK α 線で測定したX線回折スペクトルにおいて散乱角 $5 \sim 20^\circ$ の範囲にピーク3本が出現し、しかもこれらのピークを低散乱角側から順にピークa、ピークb及びピークcとした場合に、ピーク強度比 b/c が0.4以上であることが好ましい。本発明のポリオレフィンの製造方法によれば、上記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ上記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ であるポリオレフィンパウダーを良好に得ることができる。

【0012】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明の固体生成物(a)は、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン含有化合物とから得る。この場合、金属マグネシウムの形状等は特に限定されない。従って、任意の粒径の金属マグネシウム、例えば球状、リボン状、粉砕状等の金属マグネシウムを用いることができる。また、金属マグネシウムの表面状態も特に限定されないが、表面に酸化マグネシウム等の被膜が生成されていないものが好ましい。

【0013】アルコールとしては任意のものを用いることができるが、炭素原子数1~6の低級アルコールを用いることが好ましい。特に、エタノールを用いると、触媒性能の発現を著しく向上させる固体生成物が得られるので好ましい。アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウム表面に水酸化マグネシウム[Mg(OH) $_2$]が生成されるので、含水量が1%以下、特に200ppm以下のアルコールを用いることが好ましい。更に、より良好なモルフォロジーを有する固体生成物(a)を得るためには、水分は少なければ少ないほど好ましく、一般的には200ppm以下が望ましい。

【0014】ハロゲン含有化合物の種類に限定はなく、ハロゲン原子をその化学式中に含む化合物であればいずれのものでも使用できる。この場合、ハロゲン原子の種類については特に制限されないが、塩素、臭素又はヨウ素であることが好ましい。また、ハロゲン含有化合物の

5

中ではハロゲン含有金属化合物が特に好ましい。ハロゲン含有化合物として、具体的には、 $MgCl_2$ 、 MgI_2 、 $Mg(OEt)Cl$ 、 $Mg(OEt)I$ 、 $MgBr_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $NaCl$ 、 KBr 等を好適に使用できる。これらの中では、特に $MgCl_2$ 、 MgI_2 が好ましい。ハロゲン含有化合物の状態、形状、粒度等は特に限定されず、任意のものでよく、例えばアルコール系溶媒（例えば、エタノール）中の溶液の形で用いることができる。

【0015】アルコールの量については問わないが、金属マグネシウム1モルに対して好ましくは2～100モル、特に好ましくは5～50モルである。アルコール量が多すぎる場合、モルフォロジーの良好な固体生成物（a）の収率が低下するおそれがあり、少なすぎる場合は、反応槽での攪拌がスムーズに行なわれなくなるおそれがある。しかし、そのモル比に限定されるものではない。

【0016】ハロゲン含有化合物は、金属マグネシウム1グラム原子に対して、ハロゲン含有化合物中のハロゲン原子が0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、更に好ましくは0.001グラム原子以上となるように使用する。ハロゲン原子が0.0001グラム原子未満の場合、ハロゲンを反応開始剤として用いる量と大差なく、得られた固体生成物（a）を粉砕することなく用いた場合、担持量、活性、立体規則性、生成ポリマーのモルフォロジー等すべてにおいて不良となる。そのため、固体生成物（a）の粉砕処理が不可欠なものとなる。ハロゲン含有化合物の使用量の上限について特に定めはなく、本発明でいう固体生成物（a）が得られる範囲で適宜選択すればよいが、一般的にはハロゲン原子の量を金属マグネシウム1グラム原子に対して0.06グラム原子未満とすることが好ましい。また、ハロゲン含有化合物の使用量を適宜選択することにより、固体生成物（a）の粒径を自由にコントロールすることが可能である。

【0017】金属マグネシウムとアルコールとハロゲン含有化合物との反応それ自体は、公知の方法と同様に実施することができる。即ち、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン含有化合物とを、還流下（約79℃）で、水素ガスの発生が認められなくなるまで（通常、約20～30時間）反応させて、固体生成物を得る方法である。具体的には、例えばハロゲン含有化合物としてヨウ素含有化合物を用いる場合、金属マグネシウム、アルコール中に固体状のヨウ素含有化合物を投入し、しかる後に加熱し還流する方法、金属マグネシウム、アルコール中にヨウ素含有化合物のアルコール溶液を滴下投入後、加熱し還流する方法、金属マグネシウム、アルコール溶液を加熱しつつヨウ素含有化合物のアルコール溶液を滴下する方法などが挙げられる。いずれの方法も、不活性ガス（例えば、窒素ガス、アルゴンガス）雰囲気

6

下で、場合により不活性有機溶媒（例えば、n-ヘキサン等の飽和炭化水素）を用いて行なうことが好ましい。

【0018】金属マグネシウム、アルコール、ハロゲン含有化合物の投入については、最初から各々全量を反応槽に投入しておく必要はなく、分割して投入してもよい。特に好ましい形態は、アルコールを最初から全量投入しておき、金属マグネシウムを数回に分割して投入する方法である。このようにした場合、水素ガスの一時的な大量発生を防ぐことができ、安全面から非常に望ましい。また、反応槽も小型化することが可能となる。更には、水素ガスの一時的な大量発生により引き起こされるアルコールやハロゲン含有化合物の飛沫同伴を防ぐことも可能となる。分割する回数は、反応槽の規模を勘案して決めればよく、特に問わないが、操作の煩雑さを考えると通常5～10回が好適である。

【0019】また、反応自体は、バッチ式、連続式のいずれでもよいことは言うまでもない。さらには、変法として、最初から全量投入したアルコール中に金属マグネシウムを先ず少量投入し、反応により生成した生成物を別の槽に分離して除去した後、再び金属マグネシウムを少量投入するという操作を繰り返すということも可能である。こうして得た固体生成物を、次の固体触媒成分の合成に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、また濾別後ヘプタン等の不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。いずれの場合においても、得られた固体生成物（a）は、粉砕あるいは粒度分布をそろえるための分級操作をすることなく以下の工程に用いることができる。

【0020】また、固体生成物（a）は球状に近く、しかも粒径分布がシャープである。さらには、粒子一つ一つをとってみても、球形度のばらつきは非常に小さい。この場合、前記（1）式で表わされる球形度（S）が1.60未満、特に1.40未満であり、かつ前記（2）式で表わされる粒径分布指数（P）が5.0未満、特に4.0未満であることが好ましい。ここで、D90とは重量累積率が90%に対応する粒子径をいう。即ちD90であらわされる粒子径より小さい粒子群の重量和が全粒子総重量和の90%であることを示している。D10も同様である。

【0021】本発明では、任意のチタン化合物を、チタン化合物（b）として用いることができる。それらのチタン化合物は、例えば、一般式 $TiX_n(OR^1)_{4-n}$

（式中、 X^1 はハロゲン原子、特に塩素原子であり、 R^1 は炭素原子数1～10の炭化水素基、特に直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、基 R^1 が複数存在する場合にはそれらは互に同じでも異なっているてもよい。nは0～4の整数である。）で表わされるチタン化合物である。具体的には、

$Ti(O-i-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-C_4H_9)_4$ 、 T

7

$\text{I C I (O-C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{T I C I (O-i-C}_6\text{H}_7)_2$ 、 $\text{T I C I (O-C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{T I C I}_2 (\text{O-C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{T I C I}_2 (\text{O-i-C}_6\text{H}_7)_2$ 、 T I C I_4 等を挙げる事ができる。

【0022】本発明の固体触媒成分では、必要に応じて任意の電子供与性化合物(c)を用いることができる。それらの電子供与性化合物(c)は、通常は、酸素、窒素、リンあるいは硫黄を含有する有機化合物である。具体的には、アミン類、アミド類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、ホスミルアミド類、エステル類、エーテル類、チオエーテル類、アルコール類、チオエステル類、酸無水物類、酸ハライド類、アルデヒド類、有機酸類、 S i-O-C 結合を有する有機ケイ素化合物等を挙げる事ができ、より具体的には下記のものを用いることができる。

【0023】芳香族カルボン酸、例えば、安息香酸、p-オキシ安息香酸；酸無水物、例えば、無水コハク酸、無水安息香酸、無水p-トルイル酸；炭素原子数3~15のケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノン；炭素原子数2~15のアルデヒド類、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド；炭素原子数2~18のエステル類、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ビバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、p-ブトキシ安息香酸エチル、o-クロル安息香酸エチル、ナフトエ酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレン；

【0024】芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、例えばフタル酸のモノエステル及びジエステルが好ましく、例えば、モノメチルフタレート、ジメチルフタレート、モノメチルテレフタレート、ジメチルテレフタレート、モノエチルフタレート、ジエチルフタレート、モノエチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、モノプロピルフタレート、ジプロピルフタレート、モノプロピルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、モノブチルフタレート、ジブチルフタレート、モノブチルテレフタレート、ジブチルテレフタレート、モノイソブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、モノアミル

8

フタレート、ジアミルフタレート、モノイソアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート；

【0025】炭素原子数2~20の酸ハロゲン化物類、この酸ハロゲン化物の酸部分(アシル基部分)としては、炭素数2~20程度の脂肪族(脂環族等の環を有するものも含む)系の一塩基性、二塩基性又は三塩基性酸からそれぞれの水酸基を引き抜いた1価~3価のアシル酸、あるいは炭素数7~20程度の芳香族(アルカリル型やアラルキル型のものも含む。)系の一塩基性、二塩基性又は三塩基性酸からそれぞれの水酸基を引き抜いた1価~3価のアシル基などが好ましい。また、前記酸ハロゲン化物中のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子などが好ましく、特に塩素原子が好ましい。

【0026】本発明において、好適に使用することのできる酸ハロゲン化物としては、例えば、アセチルクロリド、アセチルプロミド、プロピオニルクロリド、ブチルクロリド、イソブチルクロリド、2-メチルプロピオニルクロリド、バレリルクロリド、イソバレリルクロリド、ヘキサノイルクロリド、メチルヘキサノイルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、デカノイルクロリド、ウンデカノイルクロリド、ヘキサデカノイルクロリド、オクタデカノイルクロリド、ベンジルカルボニルクロリド、シクロヘキサカルボニルクロリド、マロニルジクロリド、スクシニルジクロリド、ペンタンジオイルジクロリド、ヘキサジオイルジクロリド、シクロヘキサジカルボニルジクロリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルプロミド、メチルベンゾイルクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボニルトリクロリドなどを挙げる事ができる。これらの中でも、特にフタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリドなどが好ましく、特にフタロイルクロリドが好ましい。なお、これらの酸ハロゲン化物は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0027】炭素原子数2~20のエーテル類、例えば、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル；酸アミド、例えば、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミド；アミン類、例えば、トリブチルアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピロリン、テトラメチルエチレンジアミン；ニトリル類、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル；テトラメチル尿素、ニトロベンゼン、リチウムブチレート；

【0028】 S i-O-C 結合を有する有機ケイ素化合物

物、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、

ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン等を挙げることができる。これらのうち、好ましいものは、エステル類、エーテル類、ケトン類、酸無水物等である。

【0029】固体触媒成分(A)は、前記の固体生成物(a)と、チタン化合物(b)と、必要に応じて電子供与性化合物(c)とを用い、公知の方法で調製することができる。例えば、固体生成物(a)と電子供与性化合物(c)とを接触させた後、チタン化合物(b)と接触させるのが好ましい。固体生成物(a)に電子供与性化合物(c)を接触させる際の条件には特に制限はなく、各種の事情に応じて適宜定めればよい。通常は、マグネシウム原子換算で固体生成物(a)1モルに対して電子供与性化合物(c)0.01~10モル、好ましくは0.05~5モルを加え、0~200℃にて5分~10時間の条件、好ましくは30~150℃にて30分~3時間の条件で接触反応を行なえばよい。なお、この反応系には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン又はオクタン等の不活性化炭化水素を溶媒として加えることもできる。

【0030】固体生成物(a)に、又はそれと電子供与性化合物(c)との接触生成物に、チタン化合物(b)を接触させる際の条件には特に制限はないが、通常は生成物中のマグネシウム1モルに対して、チタン化合物(b)を1~50モル、好ましくは2~20モルの範囲で加え、0~200℃にて5分~10時間、好ましくは30~150℃にて30分~5時間反応させる。チタン化合物(b)との接触は、液体状のチタン化合物(例えば、四塩化チタン)はそれ単独で、それ以外のチタン化合物は任意の不活性化炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、灯油)に溶解させた状態で行なうことができる。また、前記の固体生成物(a)とチタン化合物(b)と、必要に応じて電子供与性化合物(c)との前記の接触の前に、例えば、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン含有ケイ素化合物、ハロゲンガス、塩化水素、ヨウ化水素等を固体生成物(a)に接触させることもできる。なお、反応終了後は、不活性化炭化水素(例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン)で、生成物を洗浄するのが好ま

しい。

【0031】固体触媒成分は、細孔容積が0.4cc/g以上で、比表面積が300m²/g以上であることが好ましい。細孔容積又は比表面積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、細孔容積及び比表面積は、例えばBET法に従って、吸着された窒素ガスの体積から求めることができる[「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc.)」第60巻、第309ページ(1938年)参照]。

【0032】本発明のポリオレフィンの製造方法では、有機金属化合物(B)として、周期率表第1族~第3族の金属を含む任意の有機化合物を好適に用いることができる。この周期率表第1族~第3族の金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム等を挙げることができ、特にアルミニウムが好ましい。有機金属化合物(B)の具体例を示せば、アルキルリチウム、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム又はブチルリチウム；ジアルキル亜鉛、例えば、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛又はジブチル亜鉛等がある。

【0033】また、有機アルミニウム化合物としては、一般式



(式中、R¹は炭素原子数1~10のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、mは1~3の整数であり、X¹はハロゲン原子例えば塩素原子又は酸素原子である)で表わされる化合物が広く用いられる。具体的には、トリアルキルアルミニウム化合物、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム又はトリオクチルアルミニウム；あるいは、ジアルキルアルミニウムモノハライド化合物、例えば、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジプロピルアルミニウムモノクロリド又はジオクチルアルミニウムモノクロリド等を挙げることができる。

【0034】本発明製造方法においては、必要に応じて電子供与性化合物(C)を併用することができる。この場合、電子供与性化合物(C)としては、前記の固体触媒成分(A)の調製の際に用いた電子供与性化合物(c)と同様のものを用いることができる。この際、電子供与性化合物(C)は、前記の固体触媒成分(A)の調製の際に用いた電子供与性化合物(c)と同じものであっても、異なるものであってもよい。

【0035】本発明製造方法で重合することのできるオレフィンは、通常は一般式



(式中R²は水素原子又は炭素原子数1~20のアルキル基もしくはシクロアルキル基である)で表わされる化合物、例えば、直鎖モノオレフィン類例えばエチレン、

プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1又はオクテン-1；分岐モノオレフィン類例えば4-メチルペンテン-1；あるいはジエン類例えばブタジエン等である。本発明方法は、これらの単独重合あるいは各種オレフィン相互の共重合に有効に利用することができる。

【0036】重合条件も、公知の方法と同様の条件を用いることができ、例えば、大気圧よりも高いオレフィンの分圧下で、 $-80^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ の温度下で、場合により不活性化水素希釈剤の存在下で、液相又は気相中で実施することができる。このようにして得られたポリオレフィンパウダーは球状に近く、さらに粒径分布もシャープである。即ち、前述の球形度(S)が1.60未満であり、かつ粒径分布指数(P)が5.0未満である。

【0037】本発明方法は、前述の説明から明らかなように、所謂チーグラ型触媒を用いるポリオレフィンの製造方法において、金属マグネシウムとアルコールと特定量のハロゲン含有化合物とを反応させることによって生成した固体生成物(a)を担体とすることを特徴とするものである。従って、その固体生成物(a)以外の構成成分、即ち、チタン化合物(b)、有機金属化合物(B)及びその他の所望成分(例えば、電子供与性化合物)、並びに固体触媒成分(A)の調製方法、あるいはオレフィンの重合条件等については、従来の技術をそのまま適用することができる。それらの従来法は、例えば、特公昭46-34098号、特開昭52-98076号、特開昭53-2580号、特開昭53-43094号、特開昭61-181807号、特開昭62-127305号、特開昭60-63207号、特開昭60-139706号各公報等に記載されている。

【0038】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例においては、下記の試薬を用いた。

金属マグネシウム：顆粒状(平均粒度 $350\mu\text{m}$)

エタノール：和光純薬(株)製、試薬特級

ヨウ素：和光純薬(株)製、試薬特級

塩化マグネシウム：和光純薬(株)製、試薬特級

ヨウ化マグネシウム：和光純薬(株)製、試薬特級

【0039】また、X線回折測定は以下の通りに実施した。固体生成物を平均粒径 $10\mu\text{m}$ となるように粉砕した。粉砕物を常温で真空乾燥し、得られた乾燥粉体を不活性ガス雰囲気下でマイラーフィルム製セルに充填した。マイラーフィルムの厚さは $6\mu\text{m}$ であり、マイラーフィルムと乾燥粉体とを合わせたセルの厚さは 1mm であった。このセルを、粉末X線回折装置[理学電気工業(株)製]に取り付け、透過法によりX線回折スペクトルを測定した。対陰極には銅(Cu)を用い、電圧 50kv 、電流 120mA 、及び波長($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) 1.543

オンストロームの条件を用いた。

【0040】実施例1

(1) 固体生成物(a)の調製

攪拌機付きのガラス製反応器(内容積 0.5リットル)をアルゴンガスで十分に置換し、エタノール 200g 及び塩化マグネシウム(無水) 0.45g を投入して溶解した後、金属マグネシウム 12g を投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥させることにより固体生成物(a)を得た。得られた固体生成物は、電子顕微鏡観察により球状であることが確認された。この固体生成物についてCuK α 線を用いてX線回折分析を行なったところ、 $2\theta=5\sim20^{\circ}$ の範囲に3本の回折ピークが現われた。これらのピークを低角側から順にピークa、ピークb及びピークcとした場合に、ピーク強度比b/cは 0.69 であった。

【0041】(2) 固体触媒成分(A)の調製

アルゴンガスで十分に置換したガラス製三ツロフラスコ(内容積 0.5リットル)に、前記固体生成物(a)(粉砕していないもの) 16g 及び脱水したヘプタン 80ml を加え、攪拌下で四塩化ケイ素 2.4ml を添加した。さらに、フタル酸ジエチル 2.5ml を加え、系内を 60°C に保った。次いで、四塩化チタン 80ml を投入して 110°C で2時間維持した後、 80°C のヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン 100ml を投入して 110°C で2時間維持した後、ヘプタンで洗浄して固体触媒成分(A)を得た。この固体触媒成分の比表面積は $382\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は 0.61cc/g であった。

【0042】(3) 重合

アルゴンガスで十分に置換したSUS製オートクレーブ(内容積約 1.0リットル)に、精製ヘプタン 400ml 、トリエチルアルミニウム 1ミリモル 、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.25ミリモル 及びチタン原子換算で 0.005ミリモル の前記固体触媒成分(A)を添加し、水素を 0.5kg/cm^2 まで加え、全圧 8kg/cm^2 で 70°C においてプロピレンの重合を2時間行なった。以上の結果を表1に示す。

【0043】なお、表中の立体規則性とは、沸騰ヘプタンで6時間抽出した後の不溶分をいう。また、球形度(S)は次のようにして測定した。

① 固体生成物(a)の場合

乾燥後の固体生成物(a)のサンプルを、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM-25SIII)にて、加速電圧 5KV 、 150 倍で撮影し、ネガを得た。次に、このネガを透過法にて画像解析処理した。画像解析処理は、画像解析装置(nexus社製)により、 20 画素(1 画素を $1.389\mu\times 1.389\mu$ とした)以下の粒子をカットし、残りの粒子約 2000 個について行な

った。画像解析処理により、その輪郭長E1及び粒子の投影面積に等しい円の周長E2を求め、前記(1)式で算出した。

②ポリオレフィンパウダーの場合

ポリオレフィンパウダーのサンプルを、直接反射法にて画像解析処理した。画像解析処理は、1画素を0.0813mm×0.0813mmとした以外は、固体生成物(a)と同様に行ない、前記(1)式にて算出した。同じく、粒径分布指数(P)は、ふるいにて粒子の粒度分布を求め、その分布と対数分布紙上にプロットし、90%粒子径(D90)及び10%粒子径(D10)を求めて前記(2)式で算出した。以下の実施例、比較例すべて同様である。

【0044】実施例2

(1) 固体生成物(a)の調製

塩化マグネシウムの添加量を0.3gに変えた以外は実施例1(1)と同様に行なった。得られた固体生成物は、電子顕微鏡観察により球状であることが確認された。

(2) 固体触媒成分(A)の調製

得られた固体生成物を用い、実施例1(2)と同様にして固体触媒成分(A)を調製した。

(3) 重合

得られた固体生成物(a)を用い、実施例1(3)と同様にしてプロピレンの重合を行なった。以上の結果を表1に示す。

【0045】実施例3

(1) 固体生成物(a)の調製

実施例1(1)と同様に行なった。

(2) 固体触媒成分(A)の調製

表1に示す量のZr(O-n-Bu)₄及びTi(O-n-Bu)₄を溶解したヘキサン50mlを、得られた固体生成物(a)10gを含むヘキサンスラリー150ml中に攪拌しながら20℃の温度で15分間を要して滴下した後、これにEtAlCl₂の50重量%ヘキサン希釈液92mlを、攪拌しながら35℃の温度で120分間を要して滴下し、さらに還流下において120分間反応させた。次に、液中に塩素が検出されなくなるまで乾燥ヘキサンで洗浄し、全容量をヘキサンで500ml

1とした。

(3) 重合

かきまぜ機を備えた容量1リットルのオートクレーブにn-ヘキサン400mlを加え、80℃に昇温し、内部雰囲気を十分に水素ガスで置換した後、水素を2.9kg/cm²・Gまで導入し、さらにエチレンを5.4kg/cm²・Gまで導入した。次いで、これに0.010mmolのTiを含む前記(2)で得られた固体触媒成分(A)とトリイソブチルアルミニウム0.50mmolを加え、全圧を5.4kg/cm²・Gに保つようにエチレンを供給しながら、1時間エチレンの重合を行なった。以上の結果を表1に示す。

【0046】実施例4

(1) 固体生成物(a)の調製

ハロゲン含有化合物として塩化マグネシウム0.45gに代えてヨウ化マグネシウム1.35gを用いたこと以外は、実施例1(1)と同様に行なった。

(2) 固体触媒成分(A)の調製

得られた固体生成物を用い、実施例1(2)と同様にして固体触媒成分(A)を調製した。

(3) 重合

得られた固体生成物(a)を用い、実施例1(3)と同様にしてプロピレンの重合を行なった。以上の結果を表1に示す。

【0047】比較例1

(1) 固体生成物(a)の調製

塩化マグネシウムを用いないこと以外は実施例1(1)と同様に固体生成物を調製した。この固体生成物を1リットルステンレススチール製ボールミルで24時間粉砕した。

(2) 固体触媒成分(A)の調製

得られた固体生成物を用い、実施例1(2)と同様にして固体触媒成分(A)を調製した。

(3) 重合

得られた固体生成物(a)を用い、実施例1(3)と同様にしてプロピレンの重合を行なった。以上の結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ヨウ素/金属塩 (g原子/g)	0.019	0.013	0.019	0.020	0
固体生成物(a)の 平均粒径(μm)	75	55	75	67	560
固体生成物(a)の球形度	1.20	1.19	1.20	1.19	1.87
固体生成物(a)の 粒径分布指数	1.9	2.1	1.9	2.1	7.6
固体触媒成分(A)の Ti担持量(mgTi/g触媒)	30	28	^{*1} 63	32	18
重合結果 ポリマー収量 (g)	170.4	155.8	155.0	162.3	132.4
触媒活性 (KgPP/g-Ti-2hr)	711.5	654.7	^{*2} 113.0	677.7	552.8
立体規則性(1.1) (X)	98.7	98.1	—	98.4	97.2
パウダーかさ密度(g/cc)	0.45	0.43	0.40	0.42	0.33
パウダー粒径 250 μm 以下 (X)	3.3	4.2	4.0	4.0	11.8
2830 μm 以上 (X)	0.5	0.8	1.8	1.2	2.2
パウダー形状	球状	球状	球状	球状	不定形
パウダーの球形度	1.26	1.24	1.33	1.24	1.78
パウダーの粒径分布指数	2.4	2.2	2.9	2.1	6.7

*1 : mg(Ti+Zr)/g触媒

*2 : KgPE/g(Ti+Zr)・hr

【0049】

【発明の効果】本発明によると、ポリオレフィン用触媒に、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン含有化合物とから得られる固体生成物(a)等を用いることにより、その粉砕等の粒径調整処理を施さずとも、高触媒活

30 性、高立体規則性が発現し、かつ良好なパウダーモルフォロジーを有するポリマーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明製造方法を示すフローチャート図である。

【図1】

